

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-10646

(P2003-10646A)

(43) 公開日 平成15年1月14日 (2003.1.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
B 0 1 D 53/94		F 0 1 N 3/08	A 3 G 0 9 1
B 0 1 J 23/63		3/10	A 4 D 0 4 8
F 0 1 N 3/08		3/24	C 4 G 0 6 9
3/10		3/28	3 0 1 C
3/24			3 0 1 G

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-205233(P2001-205233)

(22) 出願日 平成13年7月5日 (2001.7.5)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 坂野 幸次

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 山崎 清

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

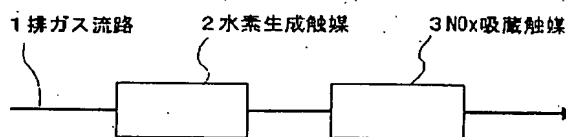
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル排ガス浄化装置及び排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 低温域から高温域まで高い水素生成活性を示しかつ耐熱性にも優れた水素生成触媒を用いることで、NO_x吸蔵触媒の硫黄被毒を抑制し耐久性を向上させる。

【解決手段】 セリアとアルミナが共にnmスケールで分散してなる複合酸化物粉末を含む担体と、その担体に担持された貴金属と、よりなる水素生成触媒をNO_x吸蔵触媒の上流側に配置した。この複合酸化物粉末は水蒸気の吸着能が高く、それを用いた水素生成触媒は水蒸気改質反応によりH₂を生成する。またこの担体に担持された貴金属は、酸化されたとしてもメタル状態に還元されやすく活性が回復し、担体との相互作用が大きく高温における貴金属の粒成長が抑制される。これらの相乗効果によって水蒸気改質反応が促進され、低温域のディーゼル排ガス中でも効率よくH₂が生成される。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ディーゼルエンジンからの排ガス流路に配置され該排ガス中の NO_x を捕捉する NO_x 吸蔵触媒と、該排ガス流路の該 NO_x 吸蔵触媒の上流側に配置され該排ガス中の炭化水素及び水蒸気から H_2 を生成する水素生成触媒と、よりなり、

該水素生成触媒は、セリアとアルミナが共にnmスケールで分散してなる複合酸化物粉末を含む担体と、該担体に担持された貴金属と、よりなることを特徴とするディーゼル排ガス浄化装置。

【請求項2】 前記複合酸化物粉末においてFE-STEMのEDSを用いた重なりのない一つの粒子の、直径5nmのビーム径による微小範囲分析を行った結果、各分析点の90%以上でCeとAlとが仕込み組成の±20%以内の組成比で検出されることを特徴とする請求項1に記載のディーゼル排ガス浄化装置。

【請求項3】 前記複合酸化物粉末にはセリアが50重量%以上含まれていることを特徴とする請求項1に記載のディーゼル排ガス浄化装置。

【請求項4】 前記貴金属は少なくともRhを含むことを特徴とする請求項1に記載のディーゼル排ガス浄化装置。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のディーゼル排ガス浄化装置を用い、前記水素生成触媒の上流側でディーゼルエンジンからの排ガス中に炭化水素を供給し、水蒸気改質反応によって前記水素生成触媒で生成された H_2 を前記 NO_x 吸蔵触媒に供給することを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はディーゼルエンジンからの排ガス中で用いられる排ガス浄化装置と、ディーゼルエンジンからの排ガスを浄化する排ガス浄化方法に関し、詳しくは NO_x 吸蔵触媒を用いた排ガス浄化装置及び排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ガソリンエンジンからの排ガスを浄化する触媒として、 NO_x 吸蔵還元型触媒が知られている。この NO_x 吸蔵還元型触媒は、アルミナなどの担体にアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属などの NO_x 吸蔵材とPtなどの貴金属を担持してなり、酸素過剰のリーン雰囲気下では排ガス中のNOを酸化して NO_x 吸蔵材に吸蔵し、間欠的に燃料過剰のリッチ雰囲気とすることで NO_x 吸蔵材から NO_x を放出させ排ガス中に多量に含まれる炭化水素(HC)及びCOなどの還元成分によって NO_x を N_2 にまで還元する。したがって NO_x 吸蔵還元型触媒を用いることで、排ガス中の NO_x を効率よく浄化することができ、同時にHC及びCOも浄化することができる。

【0003】ところがディーゼルエンジンは酸素過剰下で燃料を燃焼させるため、その排ガス中には多量の酸素

が含まれている。そのため NO_x を直接還元浄化することは、きわめて困難であった。そこで排ガス中に軽油などのHCを供給し、排ガス雰囲気を選元雰囲気とする方法が提案されている。しかしHCによる NO_x の還元力は高いとはいえず、またHCによる NO_x の還元反応は比較的高温域で生じるので、低温域でHCを供給すると逆にHCの排出量が増大するという不具合もあった。

【0004】またディーゼルエンジンの排ガスには硫黄成分が含まれ、それが触媒上でさらに酸化されて NO_x 吸蔵材と反応するために、 NO_x 吸蔵能が徐々に低下するという問題がある。この現象は硫黄被毒と称されている。そしてHCを供給しても、硫黄被毒した NO_x 吸蔵材を低温域から還元することは困難であり、硫黄被毒を解消することはできない。

【0005】これらの問題を解決するために、還元活性の高い水素の利用が注目されている。水素は低温域から還元活性が高く、硫黄被毒した NO_x 吸蔵材を容易に還元できるため NO_x 吸蔵能を回復することができる。

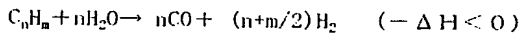
【0006】しかし水素を直接的に NO_x 吸蔵触媒に供給するには、その貯蔵法が問題となり実用的ではない。そこで化学反応によって水素を製造し、生成した水素を排ガス中に供給することが提案されている。例えば特開2000-170523号公報には、 NO_x 吸蔵手段の上流側にHC処理手段を配置し、さらにその上流側にHC注入手段を配置した排ガス浄化装置が開示されている。

【0007】この排ガス浄化装置によれば、HC注入手段によって供給されたHCがHC処理手段によって部分酸化され、COと H_2 が生成する。このCOと H_2 によって硫黄被毒した NO_x 吸蔵手段を選元することができ、 NO_x 吸蔵能を回復することができる。

【0008】

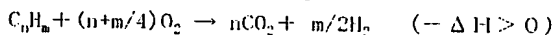
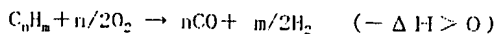
【発明が解決しようとする課題】水素を製造する方法として、次式に示すHCの水蒸気改質反応が知られている。

【0009】

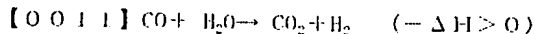


この水蒸気改質反応は大きな吸熱を伴うので、外部から必要な熱を供給する必要がある。そこで多くの場合には反応ガス中に酸素を添加し、次式に示す部分酸化反応や酸化反応の反応熱を利用して、水蒸気改質反応の進行を促進させることが行われている。

【0010】



なお水蒸気改質反応においては、次式に示すCOシフト反応が同時に進行する。



また上記した反応を促進するために、各種の触媒が利用されている。例えば特開昭56-91844号公報には、ジルコニアにRhを担持した水素生成触媒が開示されている。しかしジルコニアは耐熱性が低く、使用時の熱により比表

面積が減少し、これにより担持されているRhの分散性が低下して水素生成能が低下するという不具合があった。

【0012】そこで特公平6-4135号公報や特開平3-80937号公報には、イットリウムあるいはセリウムなどを添加して部分安定化されたジルコニア担体にRhを担持した水素生成触媒が開示されている。また特開平4-265156号公報にはアルカリ金属、アルカリ土類金属を含有するセリウムに貴金属を担持した水素生成触媒が、特開平11-226404号公報にはアルカリ土類金属、希土類元素で安定化されたジルコニアにRhを担持した水素生成触媒が開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】ところで水素生成触媒をディーゼルエンジンの排ガス中で用いる場合には、水素生成触媒は低温から高温まで様々な温度条件下で使用されることになる。したがって水素生成触媒には、低温域から高活性であり、かつ耐熱性に優れていることが求められている。

【0014】しかしながら従来の水素生成触媒では、この二つの条件を満たすものはなかった。そのためこの水素生成触媒を NO_x 吸蔵触媒の上流側に配置した排ガス浄化装置では、 NO_x 吸蔵触媒の硫黄被毒を解消することが困難であり、 NO_x の排出量が徐々に増大するという不具合があった。

【0015】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、低温域から高温域まで高い水素生成活性を示し、かつ耐熱性にも優れた水素生成触媒を用いることで、 NO_x 吸蔵触媒の硫黄被毒を抑制し耐久性を向上させることを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のディーゼル排ガス浄化装置の特徴は、ディーゼルエンジンからの排ガス流路に配置され排ガス中の NO_x を捕捉する NO_x 吸蔵触媒と、排ガス流路の NO_x 吸蔵触媒の上流側に配置され排ガス中のHC及び水蒸気から H_2 を生成する水素生成触媒と、よりなり、水素生成触媒は、セリウムとアルミナが共にnmスケールで分散してなる複合酸化物粉末を含む担体と、担体に担持された貴金属と、よりなることにある。

【0017】上記水素生成触媒における複合酸化物粉末は、FE-STEMのEDSを用いた重なりのない一つの粒子の、直径5nmのビーム径による微小範囲分析を行った結果、各分析点の90%以上でCeとAlとが仕込み組成の±20%以内の組成比で検出されることが望ましい。

【0018】また複合酸化物粉末にはセリウムが50重量%以上含まれていることが望ましく、貴金属は少なくともRhを含むことが望ましい。

【0019】そして本発明の排ガス浄化方法の特徴は、本発明のディーゼル排ガス浄化装置を用い、水素生成触媒の上流側でディーゼルエンジンからの排ガス中にHCを

供給し、水蒸気改質反応によって水素生成触媒で生成された H_2 を NO_x 吸蔵触媒に供給することにある。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の排ガス浄化装置では、セリウムとアルミナが共にnmスケールで分散してなる複合酸化物粉末を含む担体と、担体に担持された貴金属と、よりなる水素生成触媒を NO_x 吸蔵触媒の上流側に配置している。この複合酸化物粉末は水蒸気の吸着能が高く、この複合酸化物を用いた水素生成触媒はディーゼル排ガス中に豊富に存在するHCと水蒸気を利用して H_2 を生成する。またこの担体に担持された貴金属は、酸化されたとしてもメタル状態に還元されやすく、これによって貴金属の高い活性が回復する。さらに担体と貴金属との相互作用が大きく、高温における貴金属の粒成長が抑制される。これらの相乗効果によって水蒸気改質反応が促進されると考えられ、低温域のディーゼル排ガス中でも効率よく H_2 が生成される。

【0021】すなわち本発明のディーゼル排ガス浄化装置及び排ガス浄化方法によれば、排ガス中の NO_x は NO_x 吸蔵触媒によって吸蔵される。また NO_x 吸蔵触媒に吸蔵された NO_x は、水素生成触媒によって生成した H_2 及びCO（主として H_2 ）によって還元浄化される。これにより排ガス中の NO_x は再び NO_x 吸蔵触媒によって吸蔵され、高い NO_x 浄化率が得られる。

【0022】そして排ガス中の硫黄酸化物によって NO_x 吸蔵触媒が硫黄被毒したとしても、低温域から多量の H_2 が NO_x 吸蔵触媒に流入できるので、硫黄被毒した NO_x 吸蔵触媒を低温域から速やかに還元することができ、 NO_x 吸蔵能が速やかに回復する。これにより硫黄被毒を高度に再生することができ、 NO_x 浄化率が向上する。

【0023】本発明にいう複合酸化物粉末において、セリウムとアルミナとがnmスケールで分散している状態は、FE-STEMのEDSを用いた重なりのない一つの粒子の、直径5nmのビーム径による微小範囲分析を行った結果、各分析点の90%以上でCeとAlとが仕込み組成の±20%以内の組成比で検出されることが確認することができる。なおFE-STEMは、Field Effect-Scanning Transmission Electron Microscopyの略称であり、EDSは、Energy Dispersion Spectroscopyの略称である。

【0024】この複合酸化物粉末では、互いに固溶しないセリウムとアルミナが互いの障壁として作用するため、高温時のシンタリングが抑制され、高温耐久後にもメソ細孔の細孔容積を高く維持することができる。なおメソ細孔とは、IUPACでは径が2～50nmの細孔をいうが、分子の吸着特性などから1.5～100nmの細孔を意味する場合もある。ここでいうメソ細孔は、水銀ポロシメータを用いて原理上測定可能な下限値3.5nmから100nmの範囲の細孔を意味する。

【0025】この複合酸化物粉末においては、X線回折による CeO_2 (220)の半値幅から計算により求めたセリ

アの結晶子径が、600℃で5時間の焼成後において5～10nm、800℃で5時間の焼成後において10～20nm、1000℃で5時間の焼成後において35nm以下となる特性を有することが望ましい。このような特性を有すれば、高温に曝された後にもシンタリングが一層少なくなり、600℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5～100nmの細孔容積が0.07cc/g以上であり、かつ800℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5～100nmの細孔容積が0.04cc/g以上という特性を有するようになる。これにより高温耐久後にも細孔容積が十分に確保される。

【0026】さらに、600℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5～100nmの細孔容積が0.13cc/g以上であり、800℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5～100nmの細孔容積が0.10cc/g以上であることがより望ましい。また600℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5～100nmの細孔容積が0.19cc/g以上であり、800℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5～100nmの細孔容積が0.15cc/g以上という特性を有することがさらに望ましい。

【0027】そして、この複合酸化物粉末を含む担体に貴金属を担持してなる水素生成触媒においては、貴金属がメソ細孔に高分散状態で担持され、かつそのメソ細孔が反応場となるため、活性がきわめて高い。さらに、高温耐久後にも貴金属の担持サイトであるメソ細孔が十分に存在するとともに、比表面積も十分に大きく確保されている。そして酸化物のシンタリングが抑制されているため貴金属の粒成長も抑制され、高温耐久後の活性の低下が大きく抑制される。

【0028】またセリアは、上記複合酸化物粉末に50重量%以上含まれていることが好ましく、75重量%以上含まれていることが特に望ましい。したがってアルミナは50重量%未満が好ましく、25重量%未満が特に望ましい。セリアが75重量%未満あるいは50%未満となると、低温域における水素生成能が低下するようになる。

【0029】この複合酸化物粉末を製造するには、まずセリウム化合物とアルミニウム化合物とが溶解した水溶液又は水を含む溶液からセリア前駆体及びアルミナ前駆体又はそれらの前駆体の化合物の沈殿を析出させる。

【0030】セリウム化合物とアルミニウム化合物としては、一般に塩が用いられ、塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩などが利用できる。また塩を均一に溶解する溶媒としては、水、アルコール類が使用できる。さらに、例えば硝酸アルミニウムの原料として、水酸化アルミニウムと硝酸と水とを混合して用いてもよい。

【0031】沈殿の析出方法は、主にアンモニア水などの添加によってpHを調節して行うが、様々な調節方法により、さらに特徴的な複合酸化物の前駆体とすることができる。例えば、セリウム化合物とアルミニウム化合物を含む水溶液又は水を含む溶液から、これらの酸化物前駆体又はそれらの前駆体の化合物の沈殿をほぼ同時に析

出させる方法、又は、アルミナ前駆体が沈殿するよりも先にセリア前駆体を析出させる方法（又はその逆）がある。

【0032】前者のほぼ同時に析出させる方法については、アンモニア水などを瞬時に添加し強撹拌する方法や、過酸化水素などを加えることでセリア前駆体とアルミナ前駆体の沈殿し始めるpHを調節した後、アンモニア水などで沈殿を析出させる方法などがある。

【0033】また後者については、アンモニア水などで中和させる際にかかる時間を十分に長くし、好ましくは10分以上で中和させる方法や、pHをモニターしながらセリア前駆体沈殿が析出するpH又はアルミナ前駆体の沈殿が析出するpHに、段階的に中和する又はそのようなpHに保つような緩衝溶液を添加する方法などがある。

【0034】なおアンモニア水以外に、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどを溶解した水溶液、アルコール溶液が使用できる。焼成時に揮散するアンモニア、炭酸アンモニウムが特に好ましい。なお、アルカリ性溶液のpHは、9以上であることが前駆体の析出反応を促進するのでより好ましい。

【0035】そして、このようにして得られた沈殿を焼成することによって複合酸化物粉末とする。

【0036】熟成工程を行った場合には、加温の熱によって溶解・再析出が促進されるとともに粒子の成長が生じる。この熟成工程は、室温以上、好ましくは100～200℃で、さらに好ましくは100～150℃で行うことが望ましい。100℃未満の加温では熟成の促進効果が小さく、熟成に要する時間が長大となる。また200℃より高い温度では、水蒸気圧がきわめて高くなるために、高圧に耐える大がかりな装置が必要になり、製造コストが非常に高くなって好ましくない。そして得られた沈殿物を焼成することで、比較的結晶性が高く大きな粒径の結晶子をもつ複合酸化物粉末が製造される。

【0037】この焼成工程は、大気中で行えばよく、その温度は300～900℃の範囲が望ましい。焼成温度が300℃より低いと、実質上、担体としての安定性に欠ける。また900℃より高温での焼成は比表面積の低下をまねき、担体としての利用法から考えても不必要である。

【0038】なお、沈殿物が析出した溶液をそのまま加熱して蒸発乾固させ、さらに焼成すれば、蒸発乾固中に熟成工程を行うことができるが、室温以上好ましくは100℃以上で保持して熟成する方がよい。

【0039】水素生成触媒の担体は、上記複合酸化物粉末を含めばよく、上記複合酸化物粉末のみから構成してもよいし、上記複合酸化物粉末と多孔質酸化物粉末を混合して構成することもできる。この多孔質酸化物としては、アルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア、シリカなどの一種又は複数種を用いることができる。上記複合酸化物粉末とこの多孔質酸化物粉末とを混合した担体と

する場合、上記複合酸化物粉末が50重量%以上とすることが望ましい。担体中の上記複合酸化物粉末の量がこれより少ないと、水素生成活性が低下し実用的でない。

【0040】水素生成触媒において、担体に担持される貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Irなどから選択することができるが、少なくともRhを含むことが望ましい。少なくともRhを担持することにより、水素生成活性が特に向上する。この貴金属の担持量は、担体1リットルあたり0.1~10gとするのが好ましい。担持量がこれより少ないと水素生成活性が低く、これより多く担持しても水素生成活性が飽和するとともに貴金属どうしの粒成長が生じる場合がある。

【0041】 NO_x 吸蔵触媒は、酸化物担体に NO_x 吸蔵材と貴金属とを担持してなるものであり、例えば従来の NO_x 吸蔵還元型触媒を用いることができる。酸化物担体としてはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、あるいはこれらの複数種よりなる複合酸化物の中から一種又は複数種を選択して用いることができる。 NO_x 吸蔵材はアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは希土類元素から一種又は複数種を選択して用いることができる。また貴金属としては NO の酸化活性が高いPtが特に望ましいが、場合によってはRh、Pd、Irなどを用いることもできる。 NO_x 吸蔵材の担持量は酸化物担体1リットルあたり0.01~1.0モルの範囲が好ましく、貴金属の担持量は酸化物担体1リットルあたり0.1~10gの範囲が好ましい。

【0042】水素生成触媒及び NO_x 吸蔵触媒の形状は、粉末状、ペレット状、ハニカム基材のセル表面にコートされたハニカム形状などとすることができる。

【0043】本発明のディーゼル排ガス浄化装置では、水素生成触媒が排ガスの上流側に配置され、その下流側に NO_x 吸蔵触媒が配置される。両者の間隔には特に制限がなく、互いに接した状態で配置してもよい。また一つのハニカム基材の排ガス上流側部分に水素生成触媒を形成し、下流側部分に NO_x 吸蔵触媒を形成することもできる。

【0044】そして酸素過剰雰囲気中で燃焼されたディーゼル排ガスがまず水素生成触媒と接触し、排ガス中のHCと水蒸気によって水蒸気改質反応が生じて H_2 が生成する。また NO_x 吸蔵触媒では、排ガス中の NO_x が NO_x 吸蔵材に吸蔵され、排出が抑制される。水素生成触媒で生成した H_2 によって排ガス中の NO_x が還元浄化されるとともに、硫黄被毒した NO_x 吸蔵触媒が還元され NO_x 吸蔵能が回復する。

【0045】なお排ガス中には水蒸気が豊富に存在するものの、HCが不足して H_2 の生成量に不足する場合がある。このような場合には、排ガス中に軽油、プロピレンなどのHCを添加することも好ましい。これにより水蒸気改質反応がより促進され、多量の H_2 を生成することがで

きる。またエンジンへの影響もない。このHCの添加は、水素生成触媒より上流側で行う必要があり、排ガス中の酸素量と同程度のモル量を添加することが好ましい。

【0046】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0047】（実施例1）硝酸アルミニウム9水和物0.2モル（75.1g）を2000mlのイオン交換水に混合し、プロペラ攪拌器で5分間攪拌して溶解した。そこへ濃度38重量%の硝酸セリウム水溶液304g（ CeO_2 換算で0.5モル相当）を混合し、さらに5分間攪拌した。得られた混合水溶液に、25%アンモニア水177gを加え、さらに10分間攪拌して沈殿物を含む水溶液とした。これを2気圧の加圧下にて120℃で2時間熱処理する熟成工程を行い、沈殿物を熟成した。

【0048】その後、熟成された沈殿物を含む水溶液を100℃/時間の昇温速度で加熱し、400℃で5時間仮焼成し、さらに600℃で5時間焼成して複合酸化物粉末を調製した。得られた複合酸化物粉末は、約89重量%の CeO_2 と約11重量%の Al_2O_3 から構成されている。

【0049】FE-STEMのEDSを用い、この複合酸化物粉末の重なりのない一つの粒子を直径0.5nmのビーム径により元素分析を行った。結果を図1に示す。分析条件は、（株）日立製作所製「HD-2000」を使用し、加速電圧200kVで測定した。この装置はEDX検出器（NCRAN社製Vantage EDX system）を備え、試料から発生する特性X線によって高感度で元素分析ができるようになっている。

【0050】図1からわかるように、直径0.5nmのビーム径によりきわめて微小な部分を分析しても、CeとAlの組成分布は理論原子比（Ce:Al=71:29）を中心として±10%以内と、狭い範囲に集中していることが明らかである。もし例えば CeO_2 及び Al_2O_3 が0.5nm以上の粒子として存在するとすれば、上記測定によってCeが100%あるいはAlが100%の部分が多数検出されるはずである。

【0051】次に、上記の複合酸化物粉末85gと、固形分15重量%のセリアゾル100g、及びイオン交換水を混合・粉砕し、スラリーを調製した。次に容量35cc、セル数200/in²のコージュライト製ハニカム基材を用意し、上記スラリーをウェットコートした後、200℃で1時間乾燥し、500℃で3時間焼成してコート層を形成した。コート層は4g形成された。

【0052】このコート層をもつハニカム基材に、所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸させ、大気中300℃で3時間焼成してRhをコート層に5重量%担持した。こうして水素生成触媒を調製した。

【0053】一方、 Al_2O_3 粉末とアルミナゾル及びイオン交換水を混合・粉砕し、スラリーを調製した。次に容量35cc、セル数200/in²のコージュライト製ハニカム

基材を用意し、上記スラリーをウェットコートした後、200℃で1時間乾燥し、500℃で3時間焼成してコート層を形成した。コート層は4 g形成された。

【0054】このコート層をもつハニカム基材に、所定濃度の硝酸白金水溶液の所定量を含浸させ、乾燥・焼成してPtを2重量%担持した。さらに所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させ、乾燥・焼成してバリウムを0.008モル担持した。これを炭酸アンモニウム水溶液で処理し、担持されたバリウムを炭酸塩化した。これによりNO_x吸蔵触媒を調製した。

【0055】触媒モデルガス評価装置内の前段に上記水素生成触媒を配置し、その後段に上記NO_x吸蔵触媒を配置して実施例1の浄化装置とした。そして表1に示すディーゼル排ガス相当のリーンモデルガスと、C₃H₆を含むリッチモデルガスをそれぞれ57秒間と3秒間ずつ入りガス温度400℃で交互に流し、その時の触媒最後尾から排出された60秒間のNO_x濃度を測定した。そして入りガス中のNOとの関係からNO_x浄化率を算出し、結果を表2に示す。

【0056】またリッチモデルガスの流入時に、水素生成触媒から流出するガスをサンプリングし、H₂濃度を測定した。結果を表2に示す。

【0057】さらに表1に示す両モデルガスにそれぞれSO₂を50 ppm添加したガスをを用い、上記と同様にしてNO_x浄化率を測定した。結果を表2に示す。

【0058】(比較例1)複合酸化物粉末に代えてCeO₂粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして水素生成触媒を調製した。そして実施例1と同様のNO_x吸蔵触媒と共に同様に評価装置に配置し、同様にしてNO_x浄化率、H₂濃度及びSO₂を含むガスをを用いた場合のNO_x浄化率を測定して、結果を表2に示す。

【0059】なお比較例1の水素生成触媒は、水蒸気改質反応によりH₂を生成する。

【0060】(比較例2)複合酸化物粉末に代えてAl₂O₃粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして水素生成触媒を調製した。そして実施例1と同様のNO_x吸蔵触

媒と共に同様に評価装置に配置し、同様にしてNO_x浄化率、H₂濃度及びSO₂を含むガスをを用いた場合のNO_x浄化率を測定して、結果を表2に示す。

【0061】なお比較例2の水素生成触媒は、部分酸化反応によりH₂を生成する。

【0062】(比較例3)複合酸化物粉末に代えてTiO₂粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして水素生成触媒を調製した。そして実施例1と同様のNO_x吸蔵触媒と共に同様に評価装置に配置し、同様にしてNO_x浄化率及びH₂濃度を測定して、結果を表2に示す。

【0063】なお比較例3の水素生成触媒は、部分酸化反応によりH₂を生成する。

【0064】(比較例4)複合酸化物粉末に代えてAl₂O₃粉末を用いたこと、及びRhに代えてPtを担持したこと以外は実施例1と同様にして水素生成触媒を調製した。そして実施例1と同様のNO_x吸蔵触媒と共に同様に評価装置に配置し、同様にしてNO_x浄化率及びH₂濃度を測定して、結果を表2に示す。

【0065】なお比較例4の水素生成触媒は、部分酸化反応によりH₂を生成する。

【0066】(比較例5)NO_x吸蔵触媒に代えて、バリウムを担持しなかったこと以外は実施例1のNO_x吸蔵触媒と同様に製造された触媒を用い、実施例1と同様の水素生成触媒の下流側に配置した。そして実施例1と同様にしてNO_x浄化率及びH₂濃度を測定して、結果を表2に示す。

【0067】<評価>

【0068】

【表1】

ガス種 (濃度)	O ₂ (%)	NO (ppm)	C ₃ H ₆ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
リーン	10.0	400	—	10.0	10.0	残部
リッチ	0.75	400	0.67	10.0	10.0	残部

【0069】

【表2】

	上流側触媒		下流側触媒		NO _x 浄化率	H ₂ 濃度	NO _x 浄化率 (SO ₂ 入り)
	担体	貴金属	担体	担持金属			
実施例1	Ce-Al複合酸化物	Rh	Al ₂ O ₃	Pt, Ba	95 %	1.8 %	93 %
比較例1	CeO ₂	Rh	Al ₂ O ₃	Pt, Ba	73 %	1.0 %	48 %
比較例2	Al ₂ O ₃	Rh	Al ₂ O ₃	Pt, Ba	60 %	0.2 %	15 %
比較例3	TiO ₂	Rh	Al ₂ O ₃	Pt, Ba	56 %	0.15 %	—
比較例4	Al ₂ O ₃	Pt	Al ₂ O ₃	Pt, Ba	30 %	0.02 %	—
比較例5	Ce-Al複合酸化物	Rh	Al ₂ O ₃	Pt	25 %	0.01 %	—

【0070】表2より、実施例1の浄化装置はNO_x浄化率にきわめて優れ、これは水素生成触媒によるH₂の生成量が多いことに起因していることが明らかである。また実施例1の浄化装置によれば、SO₂を含むガス中で使用しても高いNO_x浄化率を示し、これはNO_x吸蔵触媒の硫黄被毒が抑制されたことに起因していると考えられる。

【0071】(実施例2)図2に本実施例のディーゼル排ガス浄化装置の概略構成図を示す。この浄化装置は、

排ガス流路1に配置された水素生成触媒2と、排ガス流路1の水素生成触媒2の下流側に配置されたNO_x吸蔵触媒3とから構成されている。以下、各触媒の製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

【0072】実施例1で調製された複合酸化物粉末85 g、固形分15重量%のセリアゾル 100 g及びイオン交換水を混合・粉砕し、スラリーを調製した。このスラリーを直径30mm、長さ20mm、セル数400/in²からなるコー

ジェライト製ハニカム基材にウェットコートした後、200℃で1時間乾燥し、500℃で3時間焼成してコート層を形成した。コート層はハニカム基材1リットルあたり400g形成した。

【0073】このコート層をもつハニカム基材に、所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸させ、大気中300℃で3時間焼成してRhを担持した。Rhは、ハニカム基材1リットルあたり20g担持された。こうして水素生成触媒2を調製した。

【0074】一方、 γ - Al_2O_3 粉末100g、 TiO_2 粉末100g、 CeO_2 粉末20g、ペーマイト24g及びイオン交換水を混合・粉砕し、スラリーを調製した。このスラリーを直径30mm、長さ20mm、セル数400/in²からなるコージェライト製ハニカム基材にウェットコートした後、200℃で1時間乾燥し、500℃で3時間焼成してコート層を形成した。コート層はハニカム基材1リットルあたり240g形成した。

【0075】そして所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量及び所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸させ、大気中300℃で3時間焼成して、コート層にPtとRhを担持した。さらに所定濃度の酢酸バリウム、硝酸カリウム及び硝酸リチウムの混合水溶液の所定量を含浸させ、大気中300℃で3時間焼成して、コート層にBa、K及びLiを担持した。各金属の担持量は、ハニカム基材1リットルあたり、Ptが2g、Rhが0.1g、Baが0.2mol、Kが0.1mol、Liが0.1molである。こうして NO_x 吸蔵触媒3を調製した。

【0076】触媒モデルガス評価装置内の前段に上記水素生成触媒2を配置し、その後段に上記 NO_x 吸蔵触媒3を配置して本実施例の浄化装置とした。そして表3に示すモデルガスを3000ml/分で供給しながら、300℃で2時間30分加熱する硫黄被毒処理を行った。

【0077】

【表3】

ガス種	O_2 (%)	CO_2 (%)	SO_2 (ppm)	H_2O (%)	N_2
濃度	10	10	400	3.0	残部

【0078】そして硫黄被毒処理後の浄化装置に、表4に示すモデルガスを3000ml/分で供給しながら、10℃/分の昇温速度で室温から600℃まで昇温する硫黄脱離試験を行った。そしてその際に浄化装置からの出ガス中の硫黄濃度を全硫黄分析計によって測定し、結果を図3に示す。

【0079】

【表4】

ガス種	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ (ppm)	O_2 (%)	H_2O (%)	N_2
濃度	320	0.25	10	残部

【0080】次に、硫黄脱離試験後の浄化装置を用い、表1に示すディーゼル排ガス相当のリーンモデルガスと、 C_2H_6 を含むリッチモデルガスをそれぞれ57秒間と3秒間ずつ交互に流し、その時の触媒最後尾から排出された60秒間の NO_x 濃度を測定した。測定は入りガス温度200～500℃の間で100℃毎に行った。そして入りガス中の NO との関係から NO_x 浄化率を算出し、結果を図4に示す。

【0081】(比較例6)水素生成触媒2を用いず、 NO_x 吸蔵触媒3のみを用いたこと以外は実施例2と同様にして、浄化装置を構成した。そして実施例2と同様にして硫黄濃度と NO_x 浄化率を測定し、結果を図3及び図4に示す。

【0082】<評価>図3より、実施例2の浄化装置は比較例6に比べて高い硫黄脱離性を示していることがわかる。これは、水素生成触媒2で生成した H_2 によって NO_x 吸蔵触媒3に被毒した硫黄酸化物の還元・脱離が促進されたためと考えられる。

【0083】そして図4より、実施例2の浄化装置は比較例6に比べて高い NO_x 浄化率を示している。これは、比較例6の浄化装置では NO_x 吸蔵触媒の硫黄被毒が解消されていないのに対し、実施例2の浄化装置では図3のように硫黄脱離量が多く NO_x 吸蔵触媒の NO_x 吸蔵能が回復したためと考えられる。

【0084】さらに低温域においても実施例2の方が比較例6より高い NO_x 浄化率を示していることから、水素生成触媒2で生成した H_2 がモデルガス中の NO_x あるいは NO_x 吸蔵触媒3から放出された NO_x を高効率で還元していると考えられる。

【0085】

【発明の効果】すなわち本発明のディーゼル排ガス浄化装置及び排ガス浄化方法によれば、低温域から NO_x 吸蔵触媒の硫黄被毒を解消して NO_x 吸蔵能を回復することができるので、低温域から効率よく NO_x を浄化することができ耐久性も向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で調製された複合酸化物粉末の ϕ 0.5nmの範囲の元素分析の結果を示し、AlとCeの原子比の分布図である。

【図2】本発明の一実施例の排ガス浄化装置の概略構成を示すブロック図である。

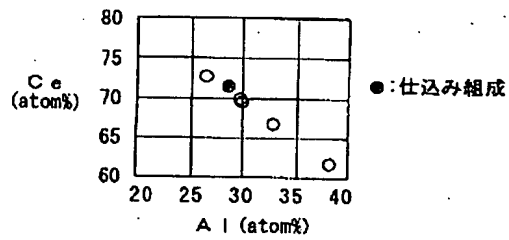
【図3】入りガス温度と出ガス中の硫黄濃度との関係を示すグラフである。

【図4】入りガス温度と NO_x 浄化率との関係を示すグラフである。

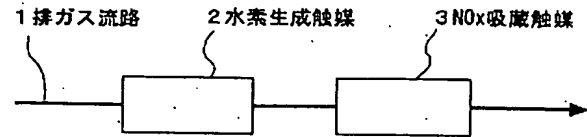
【符号の説明】

1：排ガス流路 2：水素生成触媒 3： NO_x 吸蔵触媒

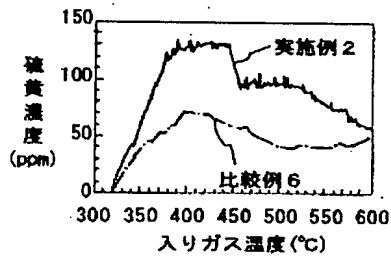
【図1】



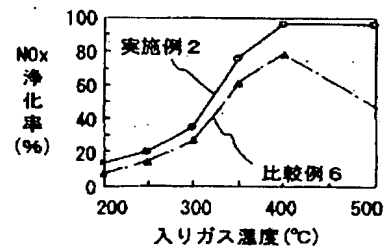
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F01N 3/28

識別記号

301

FI

B01D 53/36

B01J 23/56

テーマコード (参考)

101A

301A

(72) 発明者 榊原 雄二

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 3G091 AA18 AA28 AB01 AB06 BA01
 BA11 BA14 BA39 CA18 DA01
 DA02 DB10 FB02 FB03 FB10
 FB11 FB12 FC04 FC07 FC08
 GA06 GB01X GB04W GB05W
 GB10W GB10X GB17X HA08
 4D048 AA06 AA18 AB02 AC02 BA01Y
 BA02Y BA03X BA06Y BA07Y
 BA08Y BA10X BA14X BA15X
 BA19X BA30X BA31Y BA33X
 BA41X BA42Y BB02 CC38
 CC44 CC61 CD08 CD10 EA04
 4G069 AA03 BA01A BA02A BA04A
 BA04B BA05A BA13B BB04A
 BB06A BB06B BC01A BC03B
 BC04B BC08A BC13B BC16A
 BC16B BC38A BC43A BC43B
 BC69A BC71A BC71B BC72A
 BC75A BC75B CA02 CA03
 CA08 CA13 CA15 CC17 EA01Y
 EA02Y EA19 EB12Y EB14Y
 EC06Y EC07Y EC08Y EC14Y
 EC15Y EC16Y EE09 FC08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.